Eisessig als Lösungsmittel bei der Verseifung von Säureamiden mit salpetriger Säure unter besonderer Berücksichtigung stereoisomerer Zimtsäureamide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Schütz
aus Rostock.

Rostock.
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.
1926.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Theoretischer Teil.

Eine Verseifung, sowohl der aromatischen wie der aliphatischen Säureamide gelingt entweder durch Kochen mit Säuren und Alkalien oder durch Einwirkung von salpetriger Säure. Im letzteren Falle führen zwei Verfahren zum Ziele. Nach der Bouveault'schen[1]) Methode löst man die Amide in konz. Schwefelsäure und verseift mit gasförmiger salpetriger Säure. Beim Gattermannschen Verfahren[2]) verwendet man als Lösungsmittel 30%ige Schwefelsäure, die man mit 10%iger Natriumnitritlösung unterschichtet. Die beiden letzten Methoden beruhen auf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säureamidgruppe unter Abscheidung des Gesamtstickstoffs als Gas und gleichzeitiger Säurebildung.

Im hiesigen Institut wurden Versuche angestellt, die das Bouveault'sche Verfahren dahin abänderten, daß an Stelle von Schwefelsäure Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde. Die hierbei erzielten günstigen Resultate gaben den Anlaß zu dieser Arbeit.

---

[1]) Bull. Soc. chim. 3, 9, 370 (1893); B. 26, 4, 773 (1893).
[2]) C. 1899, I, 1182.

Läßt man auf arsenige Säure Salpetersäure einwirken, so bildet sich ein Gas, das je nach der Konzentration der Salpetersäure Stickoxyd, Stickstofftrioxyd, das Anhydrid der salpetrigen Säure, Stickstofftetroxyd oder Gemische von diesen enthält. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 gibt nach L u n g e[3]) ein Gas, das fast ausschließlich aus Stickstofftrioxyd neben wenig Stickoxyd besteht. Dieses Gas wurde zu den folgenden Versuchen angewandt und als salpetrige Säure angesprochen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure erfolgt nach folgender Reaktion:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot COOH \\ C_6H_5\cdot COOH \end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O$$

Zu den ersten Verseifungen, die nur eine qualitative Untersuchung bezweckten, wurden aliphatische wie aromatische Säureamide herangezogen und zwar: Benzamid, o-, m-, p-Chlor-, Nitro- und m-Brombenzamid, Stearinsäureamid und Palmitinsäureamid; ferner Diamide: Isophtalsäurediamid, Bernsteinsäurediamid und Adipinsäurediamid, weiter Sulfamide: Benzolsulfamid und Naphtalinsulfamid.

Das Amid wurde in Eisessig gelöst, und salpetrige Säure in die Lösung eingeleitet. In der Kälte begann die Stickstoffentwicklung meist nur langsam, und die Verseifung nahm bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung, je nach der Konzentration, Stunden in Anpruch. In der Wärme oder bei Siedetemperatur des Eisessigs war die Verseifung unter heftiger Reaktion

[3]) B. 11, 1642 (1878).

in wenigen Minuten beendet. Bei dem Benzolsulfamid fand die Verseifung in der Kälte schon unter sehr heftiger Reaktion und starker Erwärmung statt. Es konnten Temperaturerhöhungen von 50—60° festgestellt werden. Infolge der Erwärmung war die Verseifung auch in kurzer Zeit beendet.

Zur Vermeidung eines zur Verseifung nicht benötigten Überschusses an salpetriger Säure wurden quantitative Versuche und zwar beim Benzamid angestellt.

Die auf das Amid berechnete Menge salpetriger Säure wurde in Eisessig eingeleitet durch Gewichtszunahme bestimmt und das Amid dann zur Lösung hinzugegeben.

Die Verseifung war bei Anwendung der theoretischen Menge salpetriger Säure (1 Mol. N_2O_3 auf 2 Mol. Amid) nur zu etwa 52 % erfolgt, steigerte sich bei der doppelten berechneten Menge um etwa 22 % auf 74 %, bei der vierfachen berechneten Menge wiederum um etwa 22 % auf 96 % und war mit der fünffachen Menge erst annähernd vollständig beendet.

Einesteils wird der große Überschuß des zur Verseifung benötigten Gases wohl darauf zurückzuführen sein, daß das Gas nur zum Teil aus reaktionsfähiger salpetriger Säure besteht. Andererseits wird aber auch durch den entwickelten Stickstoff ein Teil des Gases mitgerissen, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß die entwickelten Gase durch Ferrosulfatlösung geleitet, diese sofort braun färben.

Bei der quantitativen Verseifung der o-, m-, p-Nitro- und Chlor- und m-Brombenzamiden machte sich ein verzögernder Einfluß der Substituenten bemerkbar. Während dieser in der m- und p-Stellung nur sehr wenig ausgeprägt war, übten hingegen die o-Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Verseifung aus, der am deutlichsten bei der Nitrogruppe hervortrat, die auch in der m- und p-Stellung verzögernder als die Halogengruppe wirkt. Eine Gegenüberstellung der Resultate der Verseifungen zeigt dieses deutlich. Die Zahlen geben die durch die Einwirkung der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure gebildete Säure an.

Benzamid:	98.56 %		
	o-	m-	p-
Nitrobenzamid:	91.74 %	96.98 %	96.59 %
Chlorbenzamid:	94.08 %	97,5 %	97,55 %
Brombenzamid:		97.42 %	

Zu gleichen Resultaten gelangte Ira Remsen[4]) bei der Hydrolyse der Säureamide.

Versuche, die eine partielle Verseifung von Säurediamiden zum Ziele hatten, und mit der auf eine Säureamidgruppe berechneten fünffachen Menge salpetriger Säure ausgeführt wurden, führten nur zu einer wenige Zehntel Prozente nicht überschreitenden Ausbeute an Monamidsäure neben unverändertem Diamid und Dicarbonsäure. Verseift wurden Bernsteinsäurediamid und Isophtalsäurediamid.

---

[4]) C. 1899, I, 1111.

Zu weiteren Verseifungsversuchen wurden die Amide der stereoisomeren Zimtsäuren und der substituierten Zimtsäuren herangezogen.

Die Zimtsäuren treten infolge ihrer Äthylengruppe in zwei stereoisomeren Formen, einer stabilen trans- und einer labilen cis-Form auf, und werden seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Institut von R. Stoermer[5]) und seinen Schülern untersucht. Die Umlagerung der stabilen in die labile Form wird durch die ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampflampe bewirkt, und die Säuren werden zu diesem Zwecke in Soda oder in organischen Lösungsmitteln gelöst. Aber auch mit der Belichtung von Estern und Amiden kann man zum Ziele gelangen.

Die Umlagerung ist meist nicht quantitativ, sondern es tritt ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen labiler und stabiler Form ein, der bei den einzelnen Säuren verschieden ist.

Eine Rückumlagerung der labilen in die stabile Form kann mit geringen Ausnahmen quantitativ durch Erhitzen mit Säuren und Alkalien bewirkt werden. Zu den Ausnahmen gehört die labile m-Nitro-Zimtsäure, die selbst durch einstündiges Kochen mit 10 %iger Salzsäure nicht umgelagert wird. Die Rückumlagerung findet auch statt durch Belichten der mit wenig Jod versetzten Lösung an der Sonne.

Wurden die Amide der stabilen Säuren mit Alkalien, Säuren oder nach der Bouveault'schen oder

[5]) B. 42, 4865 (1909); B. 44, 637 (1911),

Gattermann'schen Methode verseift, so wurden ohne jede Nebenreaktion die stabilen Säuren erhalten.

Wurde jedoch die Verseifung in Eisessig vorgegenommen, so führte wohl beim Zimtamid, Nitrozimtamid und Chlorzimtamid die Reaktion zu der entsprechenden Säure, jedoch bei den äthersubstituierten Säureamiden trat eine weitere Reaktion in Erscheinung, nämlich die Bildung von Nitrostyrolen.

Schon Hugo Erdmann[6]) *) berichtet, daß Zimtsäure, in absolutem Äther gelöst, mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Eintritt einer Nitrogruppe reagiert, und daß das gebildete Nitrostyrol sogar weiter an der Doppelbindung gespalten wird. Angestellte Versuche konnten dieses nur bestätigen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes Zimtamid trat jedoch, wie oben erwähnt, keine Nitrostyrolbildung ein.

Aus den Alkyloxy-Zimtsäuren bildeten sich die Nitrostyrole, sobald etwas Säure durch Verseifung entstanden war, und traten sichtbar in Erscheinung durch Auftreten einer schmutzig braunroten oder braungelben Farbe.

Da die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säureamidgruppe bei Erniedrigung der Temperatur stark zurücktrat und unter Kühlung fast völlig aufhörte, war es nicht möglich, die weitere Einwirkung

[6]) B. 24, 2771 (1891).

*) Da die Literatur über die Nitrostyrole und über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Äthylenkörper sehr umfangreich ist, ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, näher darauf einzugehen.

der salpetrigen Säure auf die gebildete Säure zurück zudrängen, da die Kohlensäureabspaltung noch unter 0° stattfand.

Bei Unterbrechung der Reaktion nach Auftreten der braunroten bezw. braungelben Farbe war es möglich, etwa 15 % Säure neben wenig Nitrostyrol und unverändertem Amid zu gewinnen.

Bei der Verseifung der Amide der labilen Säuren mit Säuren und nach der Bouveault'schen Methode trat Rückumlagerung ein, und die stabilen Säuren wurden erhalten.

Wurden die Amide (allo-Zimtamid, allo-o-Chlorzimtamid, allo-m-Nitrozimtamid und allo-o-Methoxyzimtamid, allo-o-Äthoxyzimtamid, allo-o-n-Butoxyzimtamid, allo-p-Methoxyzimtamid) nach der Gattermann'schen Methode in 30 %iger Schwefelsäure verseift, so gelang es nur beim Zimtamid, Chlorzimtamid und Nitrozimtamid in der Hauptmenge labile Säure neben wenig stabiler Säure zu erhalten. Bei den Alkyloxy-Zimtamiden trat eine völlige Umlagerung in die stabile Form ein.

Die Verseifung in Eisessig führte analog der Gattermann'schen Methode bei dem labilen Zimtamid, o-Chlor- und m-Nitrozimtamid zur labilen Säure. Bei den labilen Alkyloxy-Zimtamiden: o-, p-Methoxy-, o-Äthoxyzimtamid, o-n-Butylcumarinsäureamid wurden analog den Versuchen mit stabilen Säureamiden Nitrostyrole erhalten, und nur unter den bei den stabilen Säuren angegebenen Bedingungen konnten etwa 15 % umgelagerte, also stabile Säure gewonnen werden.

Bei den Alkylzimtsäuren wirkt also das die Verbindung mit dem Kohlenwasserstoffrest herstellende Sauerstoffatom äußerst labilisierend, sowohl auf die stereoisomere Form der Säure, als auch auf die Carboxylgruppe ein, wie das auch schon bei anderen Untersuchungen bekannt geworden ist.

Als besonderer Faktor ist auch das Lösungsmittel anzusehen, da Äther, Eisessig und Schwefelsäure einen verschiedenen Einfluß auf die Reaktion ausüben. Während Zimtamid, in Äther verseift, zu Nitrostyrol führt, tritt bei Eisessig und Schwefelsäure eine Auflockerung der Carboxylgruppe noch nicht ein. Aber schon die Einführung einer Äthergruppe in den Benzolkern wirkt auf die Carboxylgruppe so labilisierend, daß jetzt auch in Eisessig eine Abspaltung der Kohlensäure stattfindet. Nur in Schwefelsäure lassen sich diese Amide noch zur Säure verseifen.

Identifiziert wurde nur das Nitrostyrol[7]), das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zimtsäure erhalten wurde, und das ω-Nitro-p-methoxystyrol[8]), welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Methoxyzimtsäure gebildet wurde. Beide sind bekannt und in der Literatur beschrieben. Die anderen Nitrostyrole wurden nur als gefärbte, nicht kristallisierende Öle erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

Beim Vergleich der verschiedenen Methoden wird man sagen können, daß weder das Verfahren von

[7]) Erdmann, B. 17, 412 (1884).
[8]) Rosenmund, B. **42**, 4778 (1909).

Bouveault noch die Gattermann'sche bezw. vorliegende Modifizierung eine ideale Verseifungsmethode für Säureamide darstellt.

Das Bouveault'sche Verfahren hat den Nachteil, daß die konz. Schwefelsäure in zahlreichen Fällen weitere Umsetzungen und Verwicklungen herbeiführt.

Das Gattermann'sche Verfahren vermeidet diesen Übelstand durch Anwendung einer nur 30 %igen Schwefelsäure. Jedoch sind die Amide in der Kälte schon in geringen Mengen schwer in der verdünnten Säure in Lösung und so zur Umsetzung zu bringen. Bei der Verseifung größerer Mengen ist diese Methode kaum anwendbar.

Diese Schwierigkeit beseitigt vorliegende Methode, denn die meisten Säureamide sind schon in der Kälte in Eisessig löslich. Auch kann die Temperatur bei der Verseifung ohne Gefahr einer Einwirkung des Lösungsmittels auf das Amid erhöht werden.

Bei Säureamiden stereoisomerer ungesättigter Säuren werden Umlagerungen der labilen in die stabile Form auch bei Anwendung der beiden letzten Methoden meist nicht vermieden. Beim Eisessig-Verfahren kommen die Einwirkungen der salpetrigen Säure auf die olefinische Gruppe hinzu. Dagegen hat sich das letztere Verfahren bei den Säureamiden cis-trans-isomerer, gesättigter Säuren der Truxill- und Truxinsäuregruppe ausgezeichnet bewährt, auch bei größeren Mengen und jedesmal ohne irgendeine Umlagerung zu veranlassen. In den Fällen, in denen Mineralsäure und Hitze vermieden werden muß, wird also

das vorliegende Verfahren zu empfehlen sein, falls keine Doppelbindungen mit aromatischen Resten konjugiert sind.

Da die Säurebildung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amid unter folgender Reaktion eintritt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CONH_2 \\ C_6H_5\cdot CONH_2 \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot COOH \\ C_6H_5\cdot COOH \end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O,$$

mußte es auch möglich sein, unter Anwendung von Salpetrigsäureester analog zu dem Säureester zu gelangen:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot OH \\ C_2H_5\cdot OH \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot ONO \\ C_2H_5\cdot ONO \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CONH_2 \\ C_6H_5\cdot CONH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5\cdot ONO \\ C_2H_5\cdot ONO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5\cdot COOC_2H_5 \\ C_6H_5\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O.$$

Wurde absoluter Alkohol, der Benzamid gelöst enthielt, mit salpetriger Säure, die zur Trocknung durch Calciumnitrat-Röhren geleitet wurde, übersättigt, so trat bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein. Erst beim Erhitzen auf 50° konnte eine lebhafte Gasentwicklung wahrgenommen werden, jedoch bestand das Reaktionsprodukt neben minimalen Spuren von Benzoesäureester, dessen Anwesenheit durch den bekannten Geruch festgestellt werden konnte, aus Benzoesäure.

Da die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Alkohol und auf das Amid unter Esterbildung

entstehenden zwei Mol. Wasser einer weiteren Esterbildung hindernd im Wege zu liegen schienen, wurde versucht, mit wasserentziehenden Mitteln diese aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Aber auch unter diesen Bedingungen konnte die nur spurenweise auftretende Esterbildung nicht vermehrt werden.

Wesentlich günstigere Resultate wurden erzielt, als das Reaktionsgemisch im Bombenrohr zwei Stunden auf 120—130° erhitzt wurde. Die Ausbeute an Benzoe- und m-Nitrobenzoesäureester betrug jetzt 30—40 %. Eine quantitative Esterbildung konnte auch unter Änderung der Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden. Es sieht so aus, als ob es sich um eine nachträgliche Esterfizierung freier Säure durch überschüssigen Alkohol bei höherer Temperatur handelt.

Praktischer Teil.

Qualitative Verseifung von Benzamid o-, m-, p-Chlor- und Nitro- und m-Brombenzamid.

1 g Amid wurde in 30 ccm Eisessig evtl. durch Erwärmen gelöst und die Lösung kalt mit salpetriger Säure übersättigt. Sobald die Lösung grün-blau gefärbt war, begann die Stickstoffentwicklung. Die Verseifung war je nach der Konzentration der salpetrigen Säure zum Eisessig in 1—2 Stunden beendet. Ein Erwärmen der Lösung beschleunigte die Verseifung sehr, und die sehr heftige Stickstoffentwicklung hörte jetzt schon nach wenigen Minuten auf. Die Lösung wurde nach der Verseifung mit Wasser versetzt und der Niederschlag in Soda gelöst. Aus der filtrierten Sodalösung fielen mit Salzsäure ca. 0,7 bis 0,9 g Säure, die durch Schmelzpunkt identifiziert wurden.

Quantitative Verseifung von Benzamid o-, m-, p-Chlor- und Nitro- und m-Brombenzamid.

Der Gang der Verseifung und die Bestimmung der gebildeten Säure und des unveränderten Amids.

In 20 ccm Eisessig wurden bei allen Versuchen 0,5 g salpetrige Säure eingeleitet, um stets die gleiche Konzentration der salpetrigen Säure zum Eisessig zu erzielen. Als Verseifungsgefäß diente eine hohe 25 ccm

Mensur. Zu den einzelnen Versuchen wurden verschieden berechnete Mengen Amid allmählich hinzugegeben. Die Verseifung begann sofort, war aber bei den verschiedenen Säuren zu verschiedenen Zeiten beendet, und deshalb wurden alle Versuche erst nach fünf Stunden abgebrochen, um auf diese Weise zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Nach der Verseifung wurde der Eisessig über Ätzkali im Vakuumexsiccator entfernt und der meist etwas bräunlich gefärbte Rückstand mit Sodalösung behandelt. Aus der filtrierten Lösung fällte Salzsäure die Säure, die durch Abfiltrieren und Ausschütteln des Filtrats mit Äther gewonnen wurde. Die Säure wurde im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet und (konstant) gewogen. Der sodaunlösliche Rückstand wurde in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft, und das Amid über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet und (konstant) gewogen.

Benzamid.

Benzoesäure: F. P. 121°; Benzamid: F. P. 128°.

Verseifung mit der theoretischen Menge salpetriger Säure (2 Mol. Amid auf 1 Mol. N_2O_3).

1,592 g Amid wurden der Verseifung unterworfen. Das Amid löste sich in Eisessig leicht auf. Die Verseifung begann sofort, und die Stickstoffentwicklung war nach fünf Stunden völlig beendet. Die Bestimmung der Säure wurde, wie angegeben, vorgenommen.

	Versuch I	Versuch II
Säure:	0,832 g (120°)	0,829 g (120°)
Amid:	0,750 g (128°)	0,761 g (128°)
	1,582 g	1,590 g
Säure in %:	52,59 %	52,14 %

Im Mittel wurden 52,36 %*) Säure erhalten.

Verseifung mit der doppelten theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,796 g Amid wurden angewandt.

	Versuch I	Versuch II
Säure:	0,580 g (F. P. 120°)	0,593 g (120°)
Amid:	0,210 g (128°)	0,200 g (128°)
	0,790 g	0,793 g
Säure in %:	73,42 %	74,78 %.

Im Mittel wurden 74,10 % Säure erhalten.

Verseifung mit der vierfachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,398 g Amid wurden angewandt.

	Versuch I	Versuch II
Säure:	0,376 g (121°)	0,380 g (121°)
Amid:	0,020 g (128°)	0,010 g (128°)
	0,396 g	0,390 g
Säure in %:	94,95 %	97,44 %.

Im Mittel wurden 96,19 % Säure erhalten.

*) Die Prozentzahlen beziehen sich auf die wiedergewonnene Substanzmenge (Säure und Amid). Ein Bezug auf die angewandte Substanzmenge hätte eine Verteilung des Verlustes auf Säure und Amid nötig gemacht, die naturgemäß unsicher bleiben mußte. Da die Säure und das Amid in ihren Molekulargewichten nur einen Unterschied von weniger als 1 % (122 und 121) aufweisen, wurde hierauf bei der Berechnung der Prozentzahlen keine Rücksicht genommen.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,318 g Amid wurden angewandt.

	Versuch I	Versuch II
Säure:	0,310 g (119°)	0,307 g (120°)
Amid:	0 004 g	0,005 g
	0,314 g	0,312 g
Säure in %:	98,72 %	98,4 %

Im Mittel wurden 98,56 % Säure erhalten.

o-Nitrobenzamid.

Nitrobenzoesäure: F. P. 147°; Nitrobenzamid: F.P. 176°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,437 g Amid wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich leicht in Eisessig auf, entwickelte jedoch langsamer Stickstoff als Benzamid. Nach fünf Stunden wurde noch das Aufsteigen einiger weniger Gasblasen beobachtet. Die Bestimmung der Säure und des Amids erfolgte, wie angegeben.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Säure:	0,398 g (147°)	0,392 g (147°)	0,398 g (147°)
Amid:	0,030 g (175°)	0,041 g (174°)	0,036 g (174°)
	0,428 g	0,433 g	0,434 g
Säure in %:			
	92,99	90,53	91,7

Im Mittel wurden 91,74 % Säure erhalten.

m-Nitrobenzamid.

Säure: F. P. 141°; Amid: F. P. 140—142°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,437 g Amid wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich in Eisessig leicht auf, und die Verseifung begann sofort. Nach fünf Stunden wurde keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,420 g (140°)	0,416 g (140°)	0,418 g (140°)
Amid:	0,010 g (140°)	0,013 g (140°)	0,016 g (140°)
	0,430 g	0,429 g	0,434 g

Säure in %:

97,67 96,97 96,31.

Im Mittel wurden 96,98 % Säure erhalten.

p-Nitrobenzamid.

Säure: F. P. 238°; Amid: F. P. 197—198°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,437 g Amid wurden, wie oben, verseift. Das Amid löste sich nicht sofort auf, ging aber im Laufe der Verseifung in Lösung. Nach fünf Stunden wurde keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,412 g (238°)	0,414 g (238°)	0,422 g (238°)
Amid:	0,016 g (196°)	0,015 g (197°)	0,013 g (197°)
	0,428 g	0,429 g	0,435 g

Säure in %:

96,26 96,50 97,01.

Im Mittel wurden 96,59 % Säure erhalten.

o-Chlorbenzamid.

Säure: F. P. 137°; Amid: F. P. 138°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,409 g Amid wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich sofort völlig auf. Eine geringe Stickstoffentwicklung wurde nach fünf Stunden noch wahrgenommen.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,370 g (137°)	0,377 g (137°)	0,381 g (137°)
Amid:	0,030 g (138°)	0,021 g (138°)	0,020 g (138°)
	0,400 g	0,398 g	0,401 g
Säure in %:	92,5	94,72	95,01

Im Mittel wurden 94,08 % Säure erhalten.

m-Chlorbenzamid.

Säure: F. P. 152°; Amid: F. P. 132—133°

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,409 g wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich leicht in Eisessig auf. Nach fünf Stunden konnte keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen werden.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,393 g (151°)	0,388 g (152°)	0,391 g (151°)
Amid:	0,008 g (129°)	0,010 g (130°)	0,012 g (129°)
	0,401 g	0,398 g	0,403 g
Säure in %:	98,0	97,49	97,02

Im Mittel wurden 97,5 % Säure erhalten.

p-Chlorbenzamid.

Säure: F. P. 238°; Amid: F. P. 170°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,409 g Amid wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich leicht auf. Da die Säure in Eisessig schwer löslich ist, fiel diese im Laufe der Verseifung zum größten Teil aus. Nach fünf Stunden wurde keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,389 g (236°)	0,389 g (237°)	0,395 g (236°)
Amid:	0,013 g (168°)	0,008 g (170°)	0,008 g (170°)
	0,402 g	0,397 g	0,403 g
Säure in %:	96,76	97,98	98,01

Im Mittel wurden 97,58 % Säure erhalten.

m-Brombenzamid.

Säure: F. P. 155°; Amid: F P. 150°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,526 g Amid wurden, wie angegeben, verseift. Das Amid löste sich leicht in Eisessig auf, und die Stickstoffentwicklung war nach fünf Stunden völlig beendet.

	Versuch I	II	III
Säure:	0,502 g (155°)	0,509 g (155°)	0,504 g (155°)
Amid:	0,013 g (149°)	0,012 g (149°)	0,015 g (149°)
	0,515 g	0,521 g	0,519 g
Säure in %:	97,47	97,7	97,11

Im Mittel wurden 97,42 % Säure erhalten.

Die folgenden Versuche wurden nicht quantitativ ausgewertet.

Benzolsulfamid.

Säure: zerfließlich; Amid: F. P. 156°.

Dargestellt wurde das Amid, indem das trockne Natriumsalz der Säure mit Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben und das Reaktionsgemisch darauf mit Ammoniak übergossen wurde. In kochendem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert, kristallisierte das Amid rein vom Schmelzpunkt 156°.

Verseifung mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

0,413 g Amid wurden, wie beim Benzamid angegeben, verseift. Unter heftiger Reaktion und starkem Aufschäumen erwärmte sich die Lösung auf 60—70 °, und die Verseifung war in wenigen Minuten beendet. Der Eisessig wurde im Vakuumexsiccator über Ätzkali entfernt, und der Rückstand, der an der Luft sofort Wasser anzog, in Soda bis auf wenig unverändertes Amid gelöst. Da die Sulfosäure wegen ihres hygroskopischen Verhaltens schwer zu bestimmen war, wurde sie wieder in das Amid übergeführt. Es wurden 0,36 g Amid vom Schmelzpunkt 156° erhalten.

Naphtalinsulfamid.

Säure: zerfließlich; Amid: F. P. 212°.

0,5 g Amid wurden heiß in 25 ccm Eisessig gelöst, und in die erkaltete Lösung wurde salpetrige Säure eingeleitet. Die Stickstoffentwicklung ging entschieden

langsamer als beim Benzolsulfamid von statten, auch konnte eine starke Erwärmung nicht beobachtet werden. Die Verseifung war nach zwei Stunden beendet. Nach Entfernung des Eisessigs war der Rückstand fast völlig in Soda löslich. Aus der filtrierten Lösung fiel beim Eindampfen das Natriumsalz, das in Wasser schwer löslich ist, aus. Zur Bestimmung wurde die Säure wieder in das Amid übergeführt und 0,42 g vom reinen Schmelzpunkt (212°) wurden zurückerhalten.

Stearinsäureamid.

20 ccm Eisessig, in denen 1 g Amid gelöst war, wurden mit salpetriger Säure gesättigt. Kalt erfolgte die Einwirkung sehr träge. Durch Erwärmen der Lösung wurde die Verseifung jedoch in wenigen Minuten zu Ende geführt. Die Säure wurde mit Wasser gefällt, in Sodalösung gelöst, und aus der filtrierten Lösung fällte Salzsäure ca. 0,9 g Säure vom Schmelzpunkt 69° (Schmelzpunkt der reinen Säure).

Palmitinsäureamid.

1 g Amid wurde, wie beim Stearinsäureamid angegeben, verseift. Die Reaktion verlief in der Kälte sehr träge, war aber beim Erwärmen der Lösung in wenigen Minuten beendet. Es wurden ca. 0,9 g Säure vom Schmelzpunkt 62° (Schmelzpunkt der reinen Säure) erhalten.

Adipinsäurediamid.

1 g Amid wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und salpetrige Säure bis zur dunkelgrünen Färbung ein-

geleitet. Die Stickstoffentwicklung begann langsam und war in der Kälte nach ca. 1—2 Stunden beendet. In der Wärme erfolgte die Verseifung in wenigen Minuten. Der Rückstand löste sich völlig in Sodalösung, und die mit Salzsäure gefällte Säure wurde teils abfiltriert, teils mit Äther ausgeschüttelt. Sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt 153°. Ausbeute an reiner Dicarbonsäure 0,85 g.

Isophtalsäurediamid.

Darstellung.

Die Isophtalsäure wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte den Schmelzpunkt 295—310°, während die reine Säure bei 330—332° [9]) schmelzen soll. Da die Reinigung der Säure[9]) sehr langwierig ist, wurde die Kahlbaum'sche Säure direkt zur Darstellung des Amids benutzt, und dieses dann durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Zuerst mehrmals aus Eisessig, dann aus Alkohol und zuletzt des öfteren aus viel Wasser kristallisiert, zeigte das Amid den Schmelzpunkt 277—278°. Das reine Amid soll bei 280° schmelzen. Trotz mehrfacher Versuche konnte der Schmelzpunkt nicht erhöht werden, und dieses Amid wurde zu folgenden Versuchen benutzt.

Verseifung mit überschüssiger salpetriger Säure zur Dicarbonsäure.

1 g Amid wurde in 50 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und in die kalte übersättigte Lösung überschüssige salpetrige Säure eingeleitet. Die Reaktion begann

[9]) Aschan, A. 387, 36. Anmerkung (1912).

sehr träge und war nach ca. 20 Stunden erst beendet. In der Wärme evtl. in siedendem Eisessig wurde das Amid in wenigen Minuten verseift. Nachdem die Hauptmenge Eisessig im Vakuumexsiccator über Ätzkali entfernt war, wurde die Isophtalsäure mit Wasser gefällt. Es wurden ca. 0,9 g Säure vom Schmelzpunkt 320 bis 325° erhalten.

Verseifung von Isophtalsäurediamid mit der auf eine Amidgruppe berechneten fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure zur Gewinnung von Monamidsäure.

2,2 g Amid wurden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst, und die erkaltete übersättigte Lösung wurde mit einer Lösung von 2,5 g salpetriger Säure in 40 ccm Eisessig mittels einer Pipette unterschichtet. Die Stickstoffentwicklung begann sehr langsam und war nach 20 Stunden erst völlig beendet. Zur Entfernung des Eisessigs wurde die Lösung mehrere Tage über Ätzkali im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Der Rückstand wurde mit Sodalösung von unangegriffenem Diamid getrennt und die Säuren aus der Lösung mit Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 295—310°. Da die Schmelzpunkte der Dicarbonsäure und der Monamidsäure sehr nahe beieinander liegen, ersterer liegt bei 330—332°, letzterer bei 320°[10]), und da mit absolutem Alkohol oder durch fraktionierte Fällungen mit Säuren eine Trennung nicht erzielt werden konnte, wurden die

[10]) Simonis, B. 45, 1586 (1912).

Methylester dargestellt. Diese lassen sich durch die Schmelzpunkte gut unterscheiden, da der Dimethylester bei 64—65°, der Monamidsäuremethylester[11]) bei 148,5° schmelzen. Die Säuren wurden in schwach sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt und die gebildeten Ester in Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuumexsiccator fest wurde. Aus Benzol kristallisiert fielen Kristalle, die bei 58—60° schmolzen, und durch Einengen der Mutterlauge konnte noch Substanz gewonnen werden, die den Schmelzpunkt 50—55° zeigte. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 60—61°. Amidsäuremonomethylester vom Schmelzpunkt 148° konnte nicht festgestellt werden. Immerhin ist es möglich, daß die Schmelzpunktdepression auf Anwesenheit dieses Esters zurückzuführen ist.

Bernsteinsäurediamid.

Verseifung mit überschüssiger salpetriger Säure.

1 g Amid wurde, wie beim Isophtalsäurediamid angegeben, verseift und Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 181° in Menge von 0,85 g erhalten.

Verseifung mit der auf eine Amidgruppe berechneten fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure zur Gewinnung von Monamidsäure.

In 50 ccm Eisessig wurden 3,8 g salpetrige Säure eingeleitet und 2,3 g Diamid hinzugegeben. Nach

[11]) Wohl, B. 43, 3. 3478 (1910).

der Verseifung, die nach ca. 5 Stunden beendet war, wurde der Eisessig über Ätzkali im Vakuumexsiccator entfernt und der Rückstand mit Sodalösung behandelt. Von unangegriffenem Diamid abfiltriert, wurde die Säure mit Salzsäure gefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol, in dem die Monamidsäure im Gegensatz zur Dicarbonsäure fast unlöslich ist, kalt ausgezogen und ca. 1 g Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 179—181° erhalten. Der kleine in Alkohol unlösliche Rückstand schmolz bei 130—140° und wurde in wenig heißem Aceton gelöst. Aus der erkalteten Lösung fielen einige wenige Kristalle der Monamidsäure vom Schmelzpunkt 157°.

Zimtsäureamide.

Verseifung von stabilem Zimtsäureamid in Eisessig.

1 g Amid, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurde mit überschüssiger salpetriger Säure behandelt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Säure mit Wasser gefällt und in Sodalösung bis auf eine leichte Trübung gelöst. Die mit Salzsäure gefällte Säure zeigte den Schmelzpunkt 133° der Zimtsäure. Es wurden 0,8 g Säure erhalten.

Verseifung des stabilen Zimtsäureamids in Äther.

In 50 ccm Äther wurde 1 g Amid gelöst und salpetrige Säure eingeleitet. Nach 1 Stunde zeigte das Aufhören der Gasentwicklung das Ende der Einwirkung

der salpetrigen Säure an. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Soda neutralisiert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst machte sich ein Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, dann destillierte ein Öl, das teilweise im Kühler schon erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die Kristalle bei 58° (Schmelzpunkt des Nitrostyrols). Nach Eindampfen der Sodalösung fiel mit Salzsäure noch wenig Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133°.

Verseifung des stabilen Zimtsäureamids in 30 %iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

1 g Amid wurde in 30 %iger Schwefelsäure kalt gelöst, und die Lösung wurde mit einer, die doppelte berechnete Menge enthaltende 10 %ige Natriumnitritlösung (1 g) mittels einer Pipette unterschichtet. Die Verseifung war nach wenigen Minuten beendet. Die gebildete Säure wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand in Sodalösung gelöst. Aus der filtrierten Lösung fiel die Zimtsäure durch Salzsäure in einer Menge von 0,8 g vom Schmelzpunkt der reinen Säure aus.

Allo-Zimtsäureamid.

Die Allozimtsäure[12]) und zwar die Allosäure vom Schmelzpunkt 42° wurde erhalten durch Belichten des Natriumsalzes an der Quarzlampe.

[12]) Stoermer, B. 44, 666 (1911).

Darstellung des Alloamids.

1 g Säure wurde in trockenem Äther gelöst und mit 1,5 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Dann wurde die gekühlte Lösung in eiskaltes Ammoniak gegossen. Die wässrige Lösung wurde im Scheidetrichter von der ätherischen getrennt, der Äther mit Soda geschüttelt, und beim Verdunsten des Äthers blieb das Amid zurück, das aus Petroläther kristallisiert den Schmelzpunkt 80° zeigte.

Verseifung des Alloamids mit der fünffachen theoretischen Menge salpetriger Säure.

In 10 ccm Eisessig wurden 0,65 g salpetrige Säure eingeleitet und 0,5 g Alloamid hinzugegeben. Die Gasentwicklung begann sofort und war nach 1 Stunde beendet. Zur Entfernung nicht in Reaktion getretener Stickoxyde wurde 1 Stunde Luft durch die Lösung gesaugt, und später der Eisessig im Vakuumexsiccator über Ätzkali entfernt. Zurück blieb ein gelblich gefärbtes Öl, das sich fast vollständig in Sodalösung löste. Zur Entfernung des unveränderten Amids wurde die Lösung ausgeäthert. Aus der Sodalösung fiel mit Salzsäure die Säure, die ausgeäthert wurde. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl in einer Menge von 0,45 g, das beim Reiben mit dem Glasstabe kristallisierte. Aus Petroläther umgelöst schmolzen die Kristalle bei 68°, dem Schmelzpunkt der am höchsten schmelzenden Allosäure.

Verseifung des Alloamids in 30%iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden, wie beim stabilen Zimtamid beschrieben, verseift und die Säure wurde, wie dort angegeben, bestimmt. Es wurden 0,46 g Allozimtsäure vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

o-Chlorzimtsäureamide.

Verseifung des stabilen Amids.

1 g Amid wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und überschüssige salpetrige Säure eingeleitet. Nach 30 Minuten hörte die Stickstoffentwicklung auf, und die Lösung wurde in Wasser gegossen. Die Säure, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist, wurde in Sodalösung gelöst, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Es wurden 0,8 g Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 205° der stabilen Säure zeigten.

Allo-o-Chlorzimtamid.

Die Allosäure wurde nach Angaben von R. Stoermer[13]) durch Belichten des Natriumsalzes der stabilen Säure in einer Ausbeute von 10% erhalten. Schmelzpunkt 127°.

Das Amid wurde nach dem beim Zimtamid beschriebenen Verfahren dargestellt. Schmelzpunkt 112°.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

In 10 ccm Eisessig wurde die fünffache berechnete Menge salpetriger Säure (0,52 g) eingeleitet und 0,5 g

[13]) B. 44, 657 (1911).

Amid nach und nach hinzugegeben. Die Reaktion trat sofort ein und war nach einer Stunde beendet Die Gewinnung der Säure wurde, wie beim Zimtamid angegeben, durchgeführt. Der Eisessigrückstand war fest, und durch Behandlung mit Sodalösung wurde die Säure von wenig unangegriffenem Amid getrennt. Salzsäure fällte aus der Sodalösung die Säure vom Schmelzpunkt 110—130°. Da die labile Säure in Wasser relativ schwer löslich ist, fiel diese in einer Menge von 0,42 g aus. Der Schmelzpunkt der reinen labilen Säure liegt bei 127°, und somit war die gefällte Säure noch mit wenig stabiler Säure verunreinigt.

Zur Trennung wurde die Säure viermal mit je 15 ccm Wasser ausgekocht. Aus den vier Filtraten fiel reine labile Säure vom Schmelzpunkt 127°. Aus den Mutterlaugen konnte noch wenig labile Säure durch Ausäthern gewonnen werden. Der wasserunlösliche minimale Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 185—190° und bestand somit aus stabiler Säure.

Verseifung des Alloamids in 30 %iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden kalt in 30 %iger Schwefelsäure gelöst und, wie beim stabilen Zimtamid beschrieben, verseift. Die Verseifung war in wenigen Minuten beendet, und die Lösung wurde dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung, mit Soda behandelt und von der wässerigen Schicht getrennt, enthielt wenig un-

angegriffenes Amid und zwar labiles Amid vom Schmelzpunkt 110—112°. Aus der Sodalösung wurde mit Salzsäure eine Säure in Menge von 0,4 g gefällt, die aus heißem Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 127° der labilen Säure zeigte.

Allo-m-Nitrozimtsäureamid.

Die labile Säure wurde durch Belichten der stabilen in Aceton nach Angaben von Gille[14]) vom Schmelzpunkt 156—157° erhalten und das Amid nach dem üblichen Verfahren dargestellt. Es zeigte den Schmelzpunkt 117—118°. Die Säure ist, wie Gille feststellte, gegen Kochen mit Säure und Alkalien äußerst beständig und läßt sich durch einstündiges Kochen mit 10 %iger Salzsäure nicht in die stabile Form umlagern.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

0,5 g salpetrige Säure wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und 0,5 g Amid nach und nach hinzugegeben Die Gasentwicklung war ziemlich heftig und nach 30 Minuten beendet. Die Gewinnung der Säure wurde, wie beim Zimtamid beschrieben, durchgeführt. Der Eisessigrückstand war fest, und in Soda von wenig Ungelöstem getrennt wurde die Säure durch Fällung mit Salzsäure in einer Menge von 0,43 g erhalten. Die Säure sinterte bei 110°, war bei 130° trübe und bei 155° vollständig durchsichtig geschmolzen. Mit 40 ccm Wasser ausgekocht, hinterblieb ein kleiner Rückstand, der aus Aceton und Wasser umkristallisiert den

[14]) Rostocker Inaugural-Dissertation 1915.

Schmelzpunkt 197° der stabilen Säure zeigte. Aus den Filtraten fielen Kristalle, die trotz mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser, wässerigem Alkohol und Ligroin den Schmelzpunkt 137—138° zeigten, aber mit reiner labiler Säure vom Schmelzpunkt 157° keine große Schmelzpunktdepression gaben. Es scheinen hier Mischkristalle beider Säuren vorzuliegen, die sich in diesen kleinen Mengen nicht voneinander trennen lassen, wie auch schon bei den ersten Belichtungsversuchen im hiesigen Institut festgestellt wurde. Leider standen mir nicht größere Mengen Alloamid zur Verfügung, um die Verseifung nochmals in größerem Maßstabe vorzunehmen.

Verseifung des Alloamids in 30%iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden in der beim Zimtamid beschriebenen Weise verseift, und die Gewinnung der Säure wurde, wie dort angegeben, durchgeführt. Neben wenig unangegriffenem labilen Amid wurde 0,45 g labile Säure erhalten, die aus Wasser kristallisiert den Schmelzpunkt 156° zeigte.

Stabiles-p-Nitrozimtsäureamid.

Stabile Säure: Schmelzpunkt 285°.

Stabiles Amid: „ 217°.

Verseifung des stabilen Amids in Eisessig.

0,5 g salpetrige Säure wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und 0,5 g Amid hinzugegeben. Die Verseifung

war nach ca. 1 Stunde beendet, und die Gewinnung der Säure wurde, wie beim stabilen Zimtamid beschrieben, durchgeführt. Es wurden 0,45 g Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 285° schmolzen.

Verseifung des stabilen Amids in 30 %iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden, wie beim Zimtamid angegeben, verseift und die Säure wurde, wie dort beschrieben, gewonnen. Es wurden 0,45 g Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 285° zeigten.

Allo-p-Nitrozimtsäure.

Da die Allo-p-Nitrozimtsäure[15]) bis jetzt durch Belichten in nur sehr schlechten Ausbeuten erhalten und nur durch vorsichtiges Nitrieren der Allozimtsäure in größerer Menge dargestellt wurde, versuchte ich, ob nicht durch Belichten der Säure in Pyridin einerseits und des Amids in Methylalkohol andererseits befriedigende Resultate erzielt werden konnten. Die Umlagerung trat auch hier nur in geringem Maße ein. Die stabile Säure schmilzt bei 285°, die labile bei 143°, das stabile Amid bei 217°.

Belichtung der stabilen Säure in Pyridin.

5 g Säure wurden in 75 ccm Pyridin heiß gelöst und an der Quarzlampe 96 Stunden lang belichtet.

[15]) Wollring, B. 47, 111 (1914).

Die Lösung färbte sich allmählich braun, und an den Wänden der Quarzgläser setzte sich eine braune Haut ab. In der angegebenen Zeit wurden die Gläser zweimal gereinigt. Nach der Belichtung wurde die Lösung mit Tierkohle zur Entfärbung mehrmals gekocht und heiß mit Salzsäure gefällt. Die ausgefallene Säure wurde noch warm abfiltriert und zeigte aus Benzol kristallisiert den Schmelzpunkt der stabilen Säure (285°). Aus dem warmen Filtrate fielen beim Erkalten noch wenige Kristalle aus, und ohne zu filtrieren wurde die Lösung zur völligen Erschöpfung mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand (0,02 g) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Toluol und Chloroform den Schmelzpunkt 142—143°. Es hatte sich somit ca. ½ % des Ausgangsmaterials umgelagert.

Belichtung des stabilen Amids in Methylalkohol.

4 g Amid wurden in Alkohol 96 Stunden an der Quarzlampe belichtet. Zur Vermeidung eines allzu großen Alkoholverlustes wurden die Quarzgläser mit Steigrohren versehen. Nach der Belichtung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen, in dem das stabile Amid unlöslich ist. Der kleine, schmierig harzige Ätherrückstand wurde mit Benzol am Rückflußkühler gekocht, und aus der erkalteten Lösung wurden einige wenige Kristalle vom Schmelzpunkt 122—130° erhalten. Die Ausbeute war auch nach mehreren Belichtungsversuchen so gering, daß der Schmelzpunkt nicht weiter verbessert werden konnte.

o-Methoxyzimtsäureamide.

(Methylcumar- und Methylcumarinsäureamid.)

Die Säuren wurden nach Angaben von R. Stoermer[16]) aus cumarinsaurem bezw. cumarsaurem Natrium durch Einwirkung von Dimethylsulfat und nachfolgender Verseifung erhalten.

Methylcumarsäure (stabil) Schmelzpunkt: 183°.
Methylcumarinsäure (labil) „ 91°.

Die Amide wurden nach dem beim Allozimtamid beschriebenen Verfahren dargestellt.

Methylcumarsäureamid (stabil) Schmelzpunkt: 194—195°.
Methylcumarinsäureamid (labil) Schmelzpunkt: 62,5—63,5°.

Bildung von ω-Nitro-o-methoxystyrol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes stabiles Amid.

0,5 g stabiles Amid wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit überschüssiger salpetriger Säure behandelt. Die zuerst auftretende grüne Farbe wich unter heftiger Reaktion bald einer rötlich braunen Mischfarbe. Nach ca. 30 Minuten hörte die Gasentwicklung auf, und die Lösung wurde dann in 30 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein rotbraunes Öl abschied. Darauf wurde die Essigsäure mit fester Soda neutralisiert und das in Soda unlösliche Öl in Äther auf-

[16]) B. 44, 644 (1911).

genommen. Nachdem der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und verdampft war, hinterblieb ein rotbraunes Öl, das allen Kristallisationsversuchen widerstand. Es wurden 0,45 g erhalten. Ohne Zweifel bestand das Öl aus ω-Nitro-p-methoxystyrol analog der Bildung von ω-Nitro-p-äthoxystyrol aus p-Äthoxyzimtsäure.

Gewinnung von o-Methoxyzimtsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes stabiles Amid.

Bei diesen Versuchen wurden 0,5 g Amid, 5 ccm Eisessig und die doppelte theoretische Menge salpetriger Säure (0,2 g) angewandt. Ein Versuch wurde nach 2 Min., ein zweiter nach 5 Min. und ein dritter, der unter Eiskühlung vorgenommen wurde, der langsameren Einwirkung halber erst nach 30 Min. durch Verdünnen mit Wasser unterbrochen.

Temp.	Einwirk.-Dauer	Färb.	Fällg.	Soda lösl.	%	Soda unlösl.
I. 20°	2'	Auftreten d. roten Farbe	fest	0,04 g 179—181°	8%	0,4 g
II. 20°	5'	rotbraun	schmierig	0,08 g 180—181°	16%	schmierig rotbraun
III. 0°	30'	rotbraun	schmierig	0,02 g 178—181°	4%	schmierig rotbraun

Aus der Tabelle geht hervor, daß eine über den Beginn der Rotfärbung ausgedehnte Einwirkung (Versuch II) den höchsten Prozentsatz an Säure lieferte.

Jedoch war hier schon eine Nitrostyrolbildung eingetreten, da der Rückstand rotbraun gefärbt und schmierig war. Versuch I zeigt, daß eine beim Auftreten der roten Farbe unterbrochene Verseifung zwar nur die halbe Ausbeute wie beim Versuch II erzielte; jedoch ist hier zu beachten, daß nennenswerte Nitrostyrolbildung noch nicht eingetreten war. Eine Verseifung unter Eiskühlung kann nur die Verseifungsgeschwindigkeit herabdrücken, vermag aber nicht die Nitrostyrolbildung zu verhindern.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

Angewandt wurden 0,5 g Amid, 5 ccm Eisessig und die doppelt berechnete Menge salpetriger Säure. Analog dem Versuch II beim stabilen Amid, der den höchsten Prozentsatz an Säure ergab, wurde die Verseifung nach 5 Minuten unterbrochen. Der sodaunlösliche Anteil war schmierig und rotbraun gefärbt und zeigte aus Methanol kristallisiert den Schmelzpunkt 194° des stabilen Amids. Aus der Sodalösung konnte 0,07 g Säure gefällt werden, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 183° der stabilen Säure zeigte. In den eingedampften Methanollösungen konnte weder labiles Amid noch labile Säure gefunden werden.

Verseifung des Alloamids in 30%iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden in der beim Zimtamid beschriebenen Weise verseift und die Gewinnung der

Säure wurde, wie dort angegeben, durchgeführt. Es wurden 0,4 g stabile Säure neben wenig unangegriffenem umgelagertem Amid erhalten. Es trat keine Rotfärbung der Lösung ein, und Nebenprodukte wurden nicht gebildet.

Allo-o-Äthoxyzimtsäureamid.

(Allo-Äthylcumarinsäureamid.)

Die Säure wurde nach Angabe von R. Stoermer[17]) aus cumarinsaurem Natrium und Diäthylsulfat und nachfolgender Verseifung erhalten. Das Amid wurde in der beim Allozimtamid beschriebenen Weise gewonnen.

Allosäure	Schmelzpunkt:	103—104°.
Alloamid	„	115—116°.
stabile Säure	„	133—134°.
stabiles Amid	„	161°.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

Angewandt wurden 0,5 g Amid, 5 ccm Eisessig und die doppelte berechnete Menge salpetriger Säure. Die Verseifung wurde analog den Versuchen beim o-Methoxyzimtamid nach 5 Min. durch Verdünnen mit 20 ccm Wasser unterbrochen. Die Farbe war auch hier rotbraun. Der sodaunlösliche schmierige Teil der Fällung zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 161° des stabilen Amids. Aus der Sodalösung wurden 0,09 g stabile Säure vom Schmelzpunkt 127—130° erhalten. Nach dem Umkristallisieren

[17]) B. 44, 645 (1911).

aus Methanol stieg dieser auf 133°. In den Rückständen der Mutterlauge war weder Allosäure noch Alloamid vorhanden.

Verseifung in 30%iger Schwefelsäure und Natriumnitritlösung.

0,5 g wurden, wie beim Zimtamid angegeben, verseift und die Gewinnung der Säure wurde, wie dort beschrieben, durchgeführt. Es wurden 0,4 g stabile Säure neben wenig umgelagertem Amid erhalten. Es trat keine Rotfärbung der Lösung ein, und Nebenprodukte wurden nicht gebildet.

Allo-o-n-Butyloxyzimtsäureamid.

(n-Butylcumarinsäureamid.)

Die Säure wurde nach Angaben von R. Stoermer[18]) aus cumarinsaurem Natrium und n-Butyljodid und nachfolgender Verseifung des Säureesters erhalten. Das Amid wurde nach den bekannten Methoden dargestellt.

Allosäure:	Schmelzpunkt	53—54°
Alloamid:	„	91°
stabile Säure:	„	89—90°
stabiles Amid:	„	143—144°.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

0,5 g wurden, wie beim o-Methoxyzimtamid angegeben, verseift. Die Dauer der Einwirkung betrug 5 Minuten. Die Lösung war rotbraun gefärbt. Der

[18]) B. 47, 1798 (1914).

sodaunlösliche Anteil des Verseifungsproduktes war schmierig und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt des stabilen Amids: 143—144°. Aus der Sodalösung konnten 0,07 g Säure gefällt werden, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 89° der stabilen Säure zeigte.

Verseifung in 30%iger Schwefelsäure und Natriumnitritlösung.

0,5 g Amid wurden, wie beim Zimtamid angegeben, verseift und die Säure wurde, wie dort beschrieben, gewonnen. Es wurden 0,4 g Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 89° der stabilen Säure zeigte. Sodaunlöslich blieb wenig umgelagertes Amid. Es trat keine Rotfärbung der Lösung ein, und Nebenprodukte wurden nicht gebildet.

p-Methoxyzimtsäureamide.

Die stabile Säure wurde nach Angaben von R. Stoermer[19]) erhalten und das Amid in der angegebenen Weise dargestellt. Die Säure zeigte bei 170° die Eigenschaften der flüssigen Kristalle und war bei 185° klargeschmolzen. Schmelzpunkt des Amids 186°; Schmelzpunkt des ω-Nitro-p-Methoxystyrol 86 bis 87°[20]).

[19]) B. 44, 656 (1911).

[20]) Rosenmund, B. 42, 4779 (1909).

Bildung von ω-Nitro-p-methoxystyrol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes stabiles Amid.

1 g stabiles Amid wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und salpetrige Säure im Überschuß eingeleitet. Die Gasentwicklung begann sofort, und nach kurzer Zeit nahm die Lösung eine schmutzig gelbbraune Farbe an. Die Reaktion war nach etwa 1 Stunde beendet, und zur Entfernung des Eisessigs wurde die Lösung im Vakuumexsiccator über Ätzkali 24 Stunden stehen gelassen. Der feste gelbliche Rückstand war sodaunlöslich und kristallisierte aus Methanol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Die Ausbeute an reinem ω-Nitro-p-methoxystyrol betrug 0,90 g.

Allo-p-Methoxyzimtsäureamid.

4 g stabile Säure wurden nach Angaben von R. Stoermer in Sodalösung an der Quarzlampe 48 Stunden belichtet und die Säuren mit heißem Wasser getrennt. Es wurden 1,5 g reine labile Säure erhalten. Das Amid wurde nach der üblichen Methode dargestellt.

Schmelzpunkt der Säure 64—65°
„ des Amids 129°.

Verseifung des Alloamids in Eisessig.

0,5 g wurden in der beim o-Methoxyzimtamid angegebenen Weise verseift. Die Dauer der Einwirkung betrug 5 Minuten. Die Lösung war schmutzig gelbbraun gefärbt. Der sodaunlösliche Anteil des Ver-

seifungsproduktes war schmierig, erstarrte jedoch auf Eis. Aus Methanol kristallisiert fiel das stabile Amid vom Schmelzpunkt 186°. Aus der eingedampften Mutterlauge wurde mit Wasser wenig ω-Nitro-p-methoxystyrol erhalten. Aus der Sodalösung wurde 0,08 g stabile Säure gefällt, die, aus Wasser kristallisiert, die Eigenschaften der flüssigen Kristalle zeigte und bei 185° klar geschmolzen war.

Verseifung des Alloamids in 30%iger Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung.

0,5 g Alloamid wurden nach der beim Zimtamid beschriebenen Methode verseift und die Säure wurde, wie dort angegeben, bestimmt. Es wurden 0,4 g stabile Säure erhalten neben wenig unverseiftem umgelagertem Amid. Es trat keine Gelbfärbung der Lösung ein, und ω-Nitro-p-methoxystyrol wurde nicht gebildet.

Esterbildung durch Einwirkung von Äthylnitrit auf Benzamid bei gewöhnlichem Druck.

5 g Amid, in absolutem Alkohol gelöst, wurden, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion stattfand, auf dem Wasserbade bei ca. 50° mit salpetriger Säure behandelt. Zum Trocknen des Gases wurde dieses durch eine mit gekörntem Calciumnitrat beschickte Röhre geleitet. Nach einstündiger Einwirkung, die unter lebhafter Gasentwicklung vor sich ging, wurde der Geruch des Benzoesäureäthylesters wahrgenommen. Die Bildung des Esters trat aber nur in

minimalen Spuren ein, so daß dieser nach Verdampfen des Alkohols im Rückstand nicht festgestellt werden konnte, da der Ester mit Alkoholdämpfen flüchtig ist. Durch folgende Methode war es jedoch möglich, die Anwesenheit des Esters auch anders als durch den Geruch festzustellen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Sodalösung neutralisiert, und im siedenden Wasserbade der Alkohol und der Ester mittels eines absteigenden Kühlers völlig abdestilliert. Aus dem Rückstande wurde durch Ansäuern die Benzoesäure erhalten. Das Destillat, das den Ester gelöst enthielt, wurde mit wenig Ätzkali erhitzt, um den Ester wieder zur Säure zu verseifen. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, wurde der Rückstand, der jetzt das Kaliumsalz der Benzoesäure enthalten mußte, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure mineralsauer gemacht. Hierbei entstand eine leichte Trübung, die sich nach einiger Zeit zu Flocken zusammenballte, und die auf Anwesenheit der Säure und somit des Esters schließen ließ.

Esterbildung bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln.

Fünf Versuche wurden mit je 5 g Amid, wie oben beschrieben, ausgeführt und dem Reaktionsgemisch geringe Mengen Natriumsulfat, Kupfersulfat, Chlorzink, Phosphorpentoxyd und Phosphorpentachlorid beigegeben. Auch unter diesen Bedingungen konnte keine größere Esterbildung festgestellt werden.

Esterbildung durch Erhitzen im Bombenrohr auf 120—130°.

5 g Amid wurden in absolutem Alkohol gelöst und eine überschüssige Menge Äthylnitrit hinzugegeben. Nach zweistündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 120—130° entwichen beim Öffnen der Röhre Ströme von Stickstoff, und ein intensiver Geruch nach Benzoesäureäthylester machte sich bemerkbar. Der Alkohol wurde vorsichtig auf dem Wasserbade mittels eines Kühlers abdestilliert und der schmierige Rückstand mit kalter Sodalösung behandelt. Der auf der Lösung schwimmende Ester wurde in Äther aufgenommen, der Äther durch Natriumsulfat getrocknet, filtriert und verdampft. Der 1,3 g wiegende Rückstand war ein intensiv nach Benzoesäureester riechendes Öl, das den Siedepunkt 210° des Benzoesäureesters zeigte. Aus der Sodalösung fielen mit Salzsäure 2,7 g Benzoesäure aus. Der überdestillierte Alkohol wurde mit Ätzkali zur Verseifung des mitgerissenen Esters eine zeitlang am Rückflußkühler erhitzt und schließlich auf dem Wasserbade verdampft. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand fiel mit Salzsäure die Säure, und diese wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieben 0,48 g Säure, die 0,6 g Ester entsprachen. Gesamtausbeute an Ester 1,9 g.

Bei wiederholten Versuchen teils mit berechneter, teils mit überschüssiger Menge Äthylnitrit, auch unter Fortlassen des Alkohols konnte eine quantitative Ester-

bildung nie erreicht werden. 40 %ige Esterbildung war der höchste Prozentsatz, der erzielt werden konnte.

m-Nitrobenzoesäureäthylester aus m-Nitrobenzamid und Äthylnitrit.

5 g Nitrobenzamid wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Äthylnitrit im Bombenrohr zwei Stunden lang bei 120—130° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwichen Ströme von Stickstoff, und ein Geruch nach Erdbeeren, einem Charakteristikum des Nitrobenzoesäureesters, machte sich bemerkbar. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand zur Trennung von Säure und Ester kalt mit wenig Sodalösung behandelt. Ungelöst blieb der Ester, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert bei 40° schmolz. Es wurden 1,7 g Ester erhalten. Aus der Sodalösung konnte mit Salzsäure 3,5 g Säure zurückgewonnen werden.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer im chemischen Institut der Universität Rostock in der Zeit vom Juli 1923 bis Juli 1925 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Stoermer, für das mir stets entgegengebrachte große Interesse und die wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Otto Schütz, bin am 20. September 1900 zu Rostock als Sohn des Justizrats Dr. Schütz und seiner Gemahlin, geb. Müller, zu Rostock geboren. Vom 6. bis zum 9. Lebensjahre besuchte ich die Vorschule und erhielt meine weitere Ausbildung am humanistischen Gymnasium zu Rostock. Im Juli 1918, zum Militärdienst einberufen, verließ ich die Schule mit dem Zeugnis der Primareife. Im Januar 1919 trat ich aus dem Heeresdienst aus und bereitete mich zum Abiturientenexamen vor, das ich im August 1919 am Leibniz-Gymnasium zu Berlin bestand. Vom September 1919 bis Februar 1920 war ich als Volontär auf der Schiffswerft Neptun zu Rostock tätig und wandte mich später dem Studium der Chemie zu. Die ersten beiden Semester war ich in Würzburg immatrikuliert und vom Sommersemester 1921 an besuchte ich die Universität Rostock. Das analyt. und anorg. Verbandsexamen bestand ich bei Herrn Professor Dr. Walden im Juli und September 1921 und das org. Verbandsexamen bei Herrn Professor Dr. Stoermer im Juni 1923.